

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-189803

(43)Date of publication of application : 05.08.1988

(51)Int.Cl.

G02B 5/30

(21)Application number : 62-021729

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 03.02.1987

(72)Inventor : MATSUO TADASHI

## (54) POLARIZING FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance polarizing performance and to improve durability such as heat resistance and moisture resistance by incorporating the compd. expressed by the prescribed chemical formula or the copper compd. thereof into the free acid of a polarizing film formed by using a polarizing element of dye system.

CONSTITUTION: The compd. expressed by the formula or the copper compd. thereof is used as the free acid of the polarizing film formed by using the polarizing element of dye system. In the formula, R1WR4 respectively independently denote a hydrogen atom, methyl group, methoxy group or ethoxy group, R5 denotes a hydrogen atom, methyl group, acetyl group. Y denotes a hydrogen atom or sulfonic acid group, n denotes 0 or 1. The polarizing film in which an azo compd. or cupriferous azo compd. is used as the polarizing element is obtd. The polarizing film having the excellent durability such as heat resistance and moisture resistance is thus obtd. and the reliability of the polarizing film is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-189803

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月5日

G 02 B 5/30

7529-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 偏光膜

⑯ 特 願 昭62-21729

⑰ 出 願 昭62(1987)2月3日

⑱ 発 明 者 松 尾 正 埼玉県鴻巣市箕田475-2

⑲ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

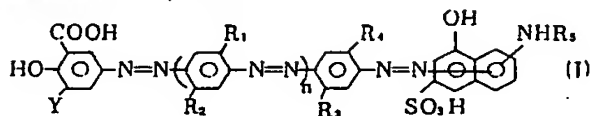
産業上の利用分野

1. 発明の名称

偏光膜

2. 特許請求の範囲

1 遊離酸として式(I)



(式(I)において R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、R<sub>5</sub> は水素原子、メチル基、アセチル基、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—X}$  基又は  $\text{—CO—C}_6\text{H}_4\text{—X}$  基 (X は水素原子、カルボキシ基、スルホン酸基又はアミノ基を表す) を、Y は水素原子又はスルホン酸基を、n は 0 または 1 をそれぞれ表す)

で表される化合物又はその銅化物を含有することを特徴とする偏光膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、染料系偏光素子を用いた偏光膜に関する。更に詳しくはジスアゾ、トリスアゾ化合物又はその銅化物を含有した偏光膜に関する。

従来の技術

従来より、液晶表示装置に使用される偏光板としては、その偏光性、即ち、コントラストが優れるが故にもっぱらヨウ素で着色されたポリビニルアルコール (以下 PVA と略す) が使用されて来た。一方電卓、腕時計等の小型物品への応用から始まった液晶表示装置も、電子技術の進歩により、大型物品への応用が計られ、自動車のインパネ、液晶テレビ、計測器、マイコンやワープロのディスプレイ等、高性能大型物品へと、その使用範囲が拡大され、液晶表示装置の耐久性とりわけその一部を構成する偏光板の耐久性が益々要求されるに至っている。前記したヨウ素で着色された PVA からなる偏光板の欠点は、その耐久性の不足にあり、特に耐湿熱性、耐熱性が悪い為、高性能物品用の液晶表示装置

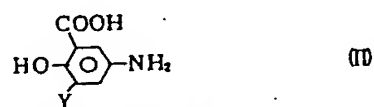
には、その利用が制限されているのが実状である。さらに液晶表示装置の薄型化の要望に従って、偏光板と透明電極を一体加工する必要が増大しているが、ヨウ素で着色されたPVA偏光板は、その加工時の耐熱性が不十分な為、一体化加工が困難であった。

また、最近、新しいタイプの液晶表示体として液晶の複屈折を利用したもの、即ち、スーパーツイスト型（ねじれ角を従来のツイストネマチックより大きくしたもの）及び強誘電性液晶型の液晶表示体が出現して来た。これら複屈折型液晶表示体に従来のヨウ素系偏光板を使用すると画面全体が、黄色とか紫色に着色し、表示品位を低下させるという欠点を有しておりそれを補正する性能のあるカラー偏光板の出現が待たれていた。

発明が解決しようとする問題点

偏光能が高く、耐熱性、耐湿熱性等の耐久性の優れた染料系偏光膜の開発が望まれている。

問題点を解決する為の手段

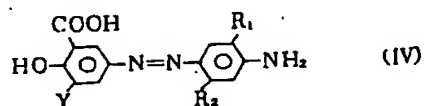


(式II中、Yは式(I)におけるのと同じ意味を表す)

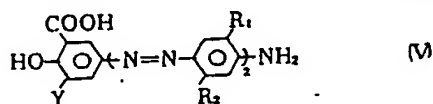
で表される化合物をジアゾ化し、式(III)



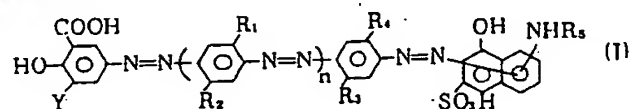
(式(III)中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は式(I)におけるのと同じ意味を表す)で表される化合物にカップリングし、式(IV)





(式(IV)中、Y、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表す)で表される化合物を製造する。更に所望により式(IV)の化合物をジアゾ化して式(V)の化合物にカップリングして式(VI)の化合物を作る。



染料を偏光素子として用いた偏光膜において偏光能の高い偏光膜を得るべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。即ち、本発明は、遊離酸として、式(I)



(式(I)においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、メトキシ基又はエトキシ基を、R<sub>5</sub>は水素原子、メチル基、アセチル基、X基又は-CO-X基(Xは、水素原子、カルボキシル基、スルホン酸基又はアミノ基を表す)を、Yは水素原子又はスルホン酸を、nは0または1をそれぞれ表す)で表される化合物又は、その銅化物を含有した偏光膜を提供する。

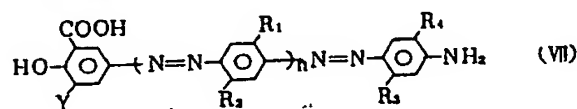
本発明で用いる遊離酸として、式(I)で表される化合物及びその銅化物は、一般的には、次の方法によって製造出来る。即ち、式(II)

(式(II)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びYは式(I)におけるのと同じ意味を表す)

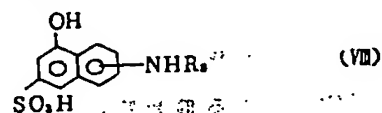
次に式(II)又は式(III)の化合物をジアゾ化して式(VI)



(式(VI)中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は式(I)におけるのと同じ意味を表す)で表される化合物にカップリングし、式(VII)



(式(VII)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、Y及びnは式(I)におけるのと同じ意味を表す)で表される化合物を製造し、さらにこれをジアゾ化して式(VIII)



(式(VIII)中、R<sub>5</sub>は式(I)におけるのと同じ意味

を表す)で表される化合物にカップリングし、式(I)で表されるアゾ化合物を製造する。さらに式(I)のアゾ化合物を硫酸銅等で銅化すると式(II)の銅錯体を製造することが出来る。もちろんこれ以外の製造ルートによっても式(I)で表される化合物及びその銅化物を製造することが出来る。

式(I)で表される化合物及びその銅化物は通常ナトリウム塩として利用するが、それらは遊離酸として、あるいは、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、アルキルアミン類、エタノールアミン類の塩としても利用することが出来る。

式(II)で表される化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-5-アミノ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-カルボキシ-5-アミノベンゼンスルホン酸等が、式(III)で表される化合物の具体例としては3-アミノ-4-メトキシトルエン、3-アミノ-4-エトキシトルエン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、m-トルイジン、アニリン、3-メトキシアニ

リン、3-エトキシアニリン、2-アミノ-4-メトキシトルエン、2-メトキシアニリン等が、式(VI)で表される化合物の具体例としては3-アミノ-4-メトキシトルエン、3-アミノ-4-エトキシトルエン、2,5-ジメトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、3-メトキシアニリン、3-エトキシアニリン、2-メトキシアニリン、アニリン、m-トルイジン等が、式(VII)で表される化合物の具体例としては6-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸(J酸)、7-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸(r酸)、N-(3または4-スルホフェニル)J酸、N-(3または4-スルホフェニル)r酸、N-(3または4-カルボキシフェニル)J酸、N-(3または4-カルボキシフェニル)r酸、N-フェニルJ酸、N-フェニルr酸、N-(3または4-アミノフェニル)J酸、N-(3または4-アミノフェニル)r酸、N-ベンゾイルJ酸、N-ベンゾイルr酸、N-(3または4-カルボキシベンゾイル)J酸、

N-(3または4-カルボキシベンゾイル)r酸、N-(3または4-スルホベンゾイル)J酸、N-(3または4-スルホベンゾイル)r酸、N-(3または4-アミノベンゾイル)J酸、N-(3または4-アミノベンゾイル)r酸等がそれぞれ挙げられる。

本発明の偏光膜を調製する為の基材としては樟脳系樹脂(セロファン)、PVA、変性PVA、PVAと他の樹脂の共重合体等が用いられる。これらのうち好ましいものは、PVA、変性PVA、PVAと他の樹脂の共重合体等であり、以下これらをPVA系基材という。PVA系基材としては、通常の純PVAの他、不飽和カルボン酸又はその誘導体、不飽和スルホン酸又はその誘導体、炭素数2~30のα-オレフィン等で約15モル%未満共重合変性された変性ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール、エチレン含量15~55モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物

等が挙げられる。これらの基材から偏光膜を製造する方法としては、成型されたPVA系フィルムそのものを染色する方法、PVA系樹脂の溶液に染料を添加し、原液染色後製膜する方法等を挙げる事が出来る。まずPVA系フィルムの一般的な染色方法及び延伸法について説明する。

式(I)の化合物又はその銅錯体化合物及び必要に応じて無機塩、界面活性剤等の染色助剤を含有する染浴中に0℃ないし70℃、好ましくは30~45℃でPVA系フィルムを浸漬して染色し、次いで必要に応じてホウ酸処理し、乾燥する。該染色フィルムに偏光機能を付与させる為に染色前、染色後または染色中に一軸方向に2倍以上特に好ましくは2.5~4倍延伸する。染色前又は染色後に延伸する場合には湿式延伸の他に乾式条件(通常常温ないし180℃の範囲)で行ってもよく、また染色と同時に延伸する場合には染浴中で0~70℃好ましくは30~45℃で延伸する。

次に原液染色後製膜する方法は、まずPVA系基

材(樹脂)を水、有機溶媒、水-アルコール混合溶媒等の溶媒に溶解し、染料を添加し、原液染色を行う。この染色原液を流延法、溶液塗布法、押出法等によって製膜し、染色フィルムを製造する。このようにしてえられた染色フィルムに偏光機能を付与させる為に該染色フィルムを前記同様の湿式または乾式条件で一軸方向に延伸する。

ここで一軸延伸とは完全に一軸方向にのみフィルムを延伸する(自由幅一軸延伸)他、延伸方向に直角の方向にも幅方向の収縮を防止する為若干の延伸を行う事(一定幅一軸延伸)をも意味する。

またフィルムの染色法としては前記したような浸漬による染色又は原液染色による染色法が一般的であるが印捺糊を調製しこれをフィルムに捺染し、加熱して内部拡散により染着させる方法を採用する事も出来る。

式(I)で表される化合物又はその銅錯塩化合物を単独で使用するほか他の染料と配合すること

合を $Y_1$ 、2枚を平行位に配した場合を $Y_0$ 、二枚を直交位に配した場合を $Y_L$ を表す。平均偏光率 $\rho$ は $Y_0$ 、 $Y_L$ を用いて次式によって定義される。

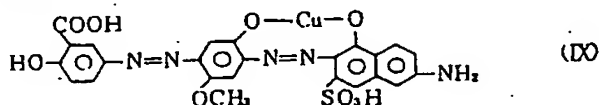
$$\rho = \sqrt{\frac{Y_0 - Y_L}{Y_0 + Y_L}} \times 100 (\%)$$

また吸収極大波長 $\lambda_{\max}$ での偏光率 $\rho(\max)$ を表す場合にはその波長での単板透過率 $T_0(\max)$ 、平行位透過率 $T_0(\max)$ 、直交位透過率 $T_L(\max)$ を用いて次式によって表される。

$$\rho(\max) = \sqrt{\frac{T_0(\max) - T_L(\max)}{T_0(\max) + T_L(\max)}} \times 100 (\%)$$

#### 実施例 1.

##### 式 (IX)



で表されるジスアゾ化合物 2.5 部を水 5000 部に溶解し、芒硝 5.0 部を添加し、染浴温度を 40℃に保持し、その中に PVA フィルム(厚さ 75  $\mu$ 、大きさ 40 mm  $\times$  30 mm)を浸漬し、攪拌下で染色

により種々の色相に染色された高偏光率の偏光膜を製造する事ができる。特に多用されるグレー又はブラック用の配合成分として式(I)で表される化合物又はその銅錯塩化合物を使用した場合すぐれた偏光能又は吸収特性を示す偏光膜がえられる。

この様にして製造された偏光膜はそのまま使用される他、耐久性を要求される分野においてはポリエステル、塩化ビニール、セルローストリアセテート、アクリル樹脂、ポリエーテルスルホン等の支持フィルムを接着したり特殊アクリル樹脂等でコーティングして高偏光率でしかも高耐久性の偏光板として使用に供される。

#### 実施例

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、実施例において部は重量部を、百分率は重量百分率を表し、スルホン酸基とカルボキシル基は遊離酸の形で表すものとする。

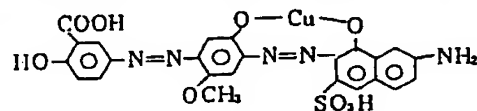
また、視感透過率とは波長 380~700 nm の範囲で求めた三刺激値の Y 値で表し、単板の場合

する。染色後フィルムを水洗し、40℃の 5% ホウ酸水溶液中で約 4.0 倍に一軸延伸する。延伸状態を保持したまま水洗した。フィルム表面の水分をろ紙で十分除去した後、60℃の熱風乾燥器で 3 分乾燥し適当な大きさにフィルムをカットし、透過率を測定した。

フィルムは深味青色を呈し、 $\lambda_{\max}$ は 640 nm で視感透過率は  $Y_1$ : 38.9%,  $Y_0$ : 29.4%,  $Y_L$ : 1.01% で平均偏光率 $\rho$ は 96.6% であった。

#### 実施例 2.

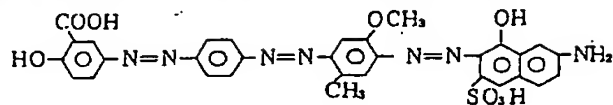
実施例 1 において式 (IX) のかわりに下式



で表されるジスアゾ銅錯体を用いる以外は実施例 1 と同じ方法で染色、延伸し、偏光フィルムを製出し、透過率を測定した。フィルムは灰色を呈し $\lambda_{\max}$ は 660 nm で視感透過率は  $Y_1$ : 38.0%,  $Y_0$ : 25.7%,  $Y_L$ : 3.35% で平均偏光率 $\rho$ は 87.7% であった。

## 実施例 3.

実施例 1 において式 (IX) のかわりに下式

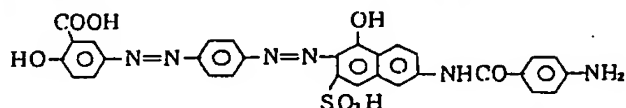


で表されるトリスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 とはほぼ同様な方法により偏光フィルムを作成した。

このフィルムの極大吸収波長は 599 nm で紫色を呈し、 $T_i$  (max) は 38.5 % で  $\rho$  (max) は 94.7 % であった。

## 実施例 4.

実施例 1 において式 (IX) のかわりに下式



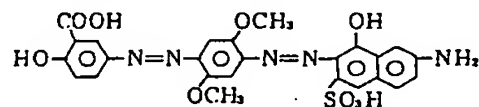
で表されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 とはほぼ同様な方法により偏光フィルムを作成した。

このフィルムの極大吸収波長  $\lambda_{max}$  は 530 nm で赤

色を呈し、 $T_i$  (max) は 35.5 % でこの時の  $\rho$  (max) は 97.0 % であった。

## 実施例 5.

実施例 1 において式 (IX) のかわりに下式



で表されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 とはほぼ同様な方法により偏光フィルムを作成した。

このフィルムの極大吸収波長  $\lambda_{max}$  は 615 nm で青色を呈し、 $Y_i$  は 43.2 % で  $\rho$  は 81.1 % であった。

## 実施例 6 ~ 18.

以下の表に表されるジスアゾまたはトリスアゾ化合物を用いて実施例 1 ~ 5 と同様な方法により偏光特性の優れた偏光膜を製造した。表において  $\lambda_{max}$  及び色相は PVA 膜に染色したときの値及び色相である。

実施例 No.	構造式	$\lambda_{max}$ / 色相
6		531 nm 赤色
7		530 nm 赤色
8		555 nm 紫色
9		530 nm 赤色
10		605 nm 青色

実施例 No.	構造式	$\lambda_{max}$ / 色相
11		603 nm 青色
12		470 nm (*580 nm) 褐色
13		563 nm 紫色
14		610 nm 青色
15		青色

## 発明の効果

偏光能の優れたアゾ化合物または含銅アゾ化合物を偏光素子とする偏光膜が得られ、これは耐久性においても優れていた。

特許出願人 日本化学株式会社

実施例 No.	構 造 式	$\lambda_{max}$ / 色相
16		青色
17		赤色
18		青色
19		565nm 紫 色

\* 第2極大吸収波長